

Japanese Patent Laid-open No. 2000-199957A

Publication date : July 18, 2000

Applicants : HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS LTD

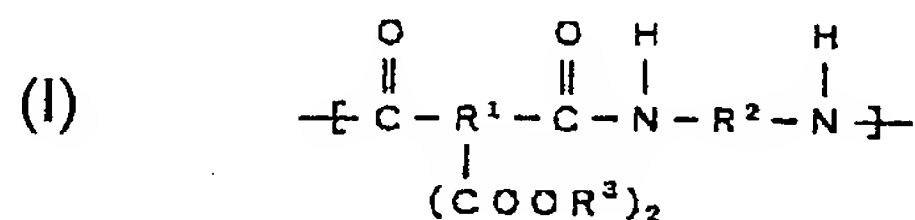
Title : PHOTSENSITIVE POLYMER COMPOSITION, RELIEF PATTERN
MANUFACTURING METHOD, AND ELECTRONIC PARTS

(54) [Title of the Invention] PHOTSENSITIVE POLYMER
COMPOSITION, RELIEF PATTERN MANUFACTURING METHOD, AND
ELECTRONIC PARTS

(57) [Abstract] (Amended)

[Object] To provide a positive heat resistant photosensitive polymer composition, having high sensitivity and high resolution, capable of forming a pattern having a good profile in a short developing time, a method of manufacturing a relief pattern using the composition and electronic parts having high reliability using the composition.

[Solution] A photosensitive polymer composition including (a) a polyimide precursor or a polyimide soluble in an aqueous alkaline solution, (b) a compound generating an acid by light and (c) a compound having a phenolic hydroxyl group, in which the (a) component is a polyamide acid ester having a repeat unit represented by general formula (I),



where R1 represents a tetravalent organic group, R2 represents a divalent organic group having a carboxyl group or a phenolic hydroxyl group, and two

R3 each independently represent a monovalent organic group;

the method of manufacturing a relief pattern including steps of applying the photosensitive polymer composition onto a support substrate followed by drying, exposing, developing and treating with heat; and electronic parts having the relief pattern as a surface protecting film or an interlayer insulating film.

[0085] A polyamic acid ester (δ) (15.00 g), an ortho-quinone diazide compound (2.25 g), which was obtained by reacting tris(4-hydroxyphenyl)methane and naphthoquinone-1,2-diazide-4-sulfonylchloride in a molar ratio of 1:2.9, bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (1.5 g) and a 50% methanol solution (0.30 g) of urea propyltriethoxysilane were dissolved in N-methylpyrrolidone (24.47 g) with stirring. The solution was subjected to pressure filtration using a Teflon filter having 3 μm pores to obtain a photosensitive polymer composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-199957
(P2000-199957A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037	5 0 1
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	B
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/022		7/022	
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

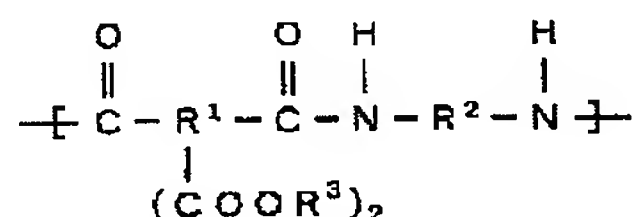
(21) 出願番号 特願平11-86995
(22) 出願日 平成11年3月29日 (1999.3.29)
(31) 優先権主張番号 特願平10-310521
(32) 優先日 平成10年10月30日 (1998.10.30)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 398008295
日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社
東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号
(72) 発明者 布村 昌隆
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内
(72) 発明者 大江 匡之
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内
(74) 代理人 100074631
弁理士 高田 幸彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 感光性重合体組成物、レリーフパターンの製造法及び電子部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 感度及び解像度が高く、良好な形状のパターンが得られる現像時間の短いポジ型の耐熱性感光性重合体組成物、これを用いたレリーフパターンの製造法、信頼性の高い電子部品。



(式中、 R^1 は4価の有機基、 R^2 はカルボキシ基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基、2つの R^3 は各々独立に1価の有機基を示す) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルである感光性重合体組成物。また、概感光性重合体組成物を支持基板上に

* 【解決手段】 (a) アルカリ水溶液可溶性のポリイミド前駆体又はポリイミド、(b) 光により酸を発生する化合物及び(c) フェノール性水酸基を有する化合物を含有してなる感光性重合体組成物及び前記(a)成分が、一般式(I)

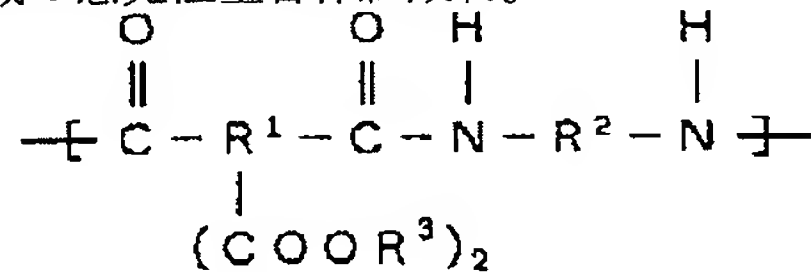
(1)

塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むレリーフパターンの製造法及び前記レリーフパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有する電子部品。

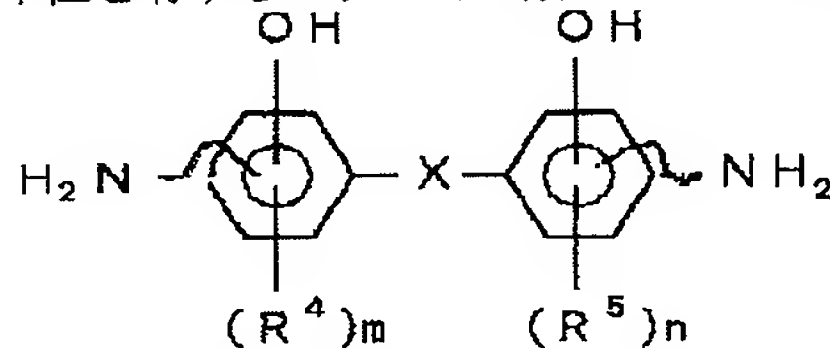
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) アルカリ水溶液可溶性のポリイミド前駆体又はポリイミド、 (b) 光により酸を発生する化合物及び (c) フェノール性水酸基を有する化合物を含有してなる感光性重合体組成物。

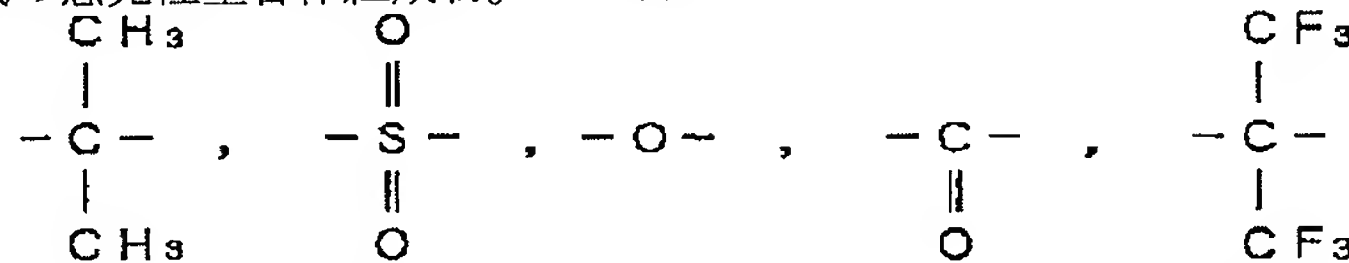
【請求項 2】 さらに、 (d) アルカリ水溶液に対する (a) 成分の溶解を阻害する効果のある化合物を含有する請求項 1 記載の感光性重合体組成物。 *



(式中、 R^1 は 4 価の有機基を示し、 R^2 はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する 2 価の有機基を示し、2 つの R^3 は各々独立に 1 価の有機基を示す) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルであ※

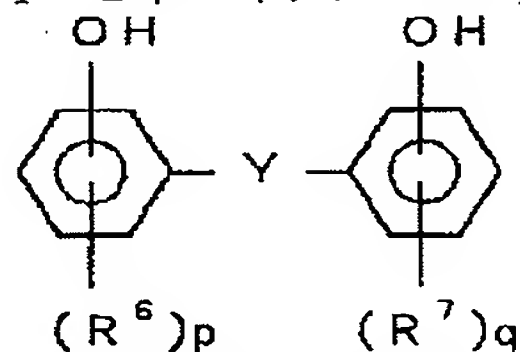


(式中、X は単結合又は 2 価の基を示し、 R^4 及び R^5 は各々独立にアルキル基を示し、m 及び n は各々独立に 0 から 3 の整数を示す) で表される化合物を含む請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の感光性重合体組成物。 ★



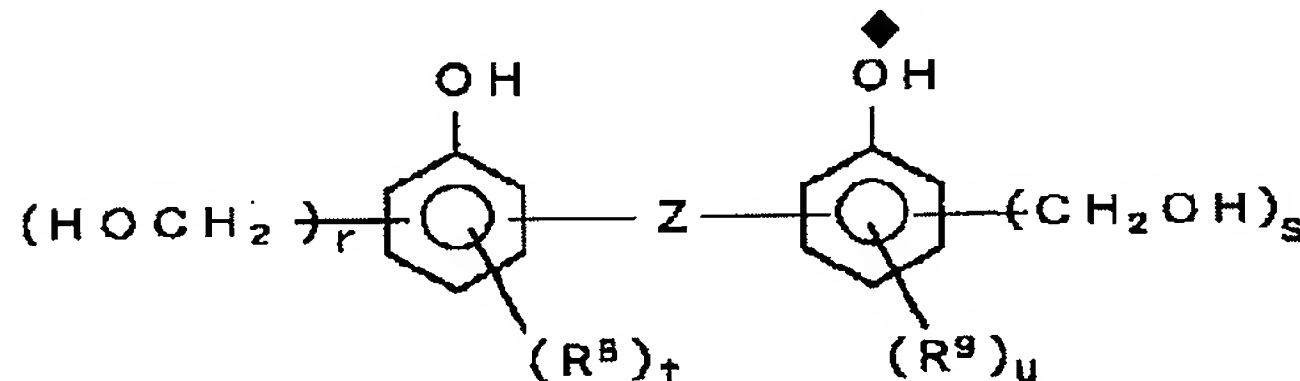
から選択されるものを含む請求項 6 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 8】 一般式 (I I) で表される化合物が、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオ



(式中、Y は単結合又は 2 価の基を示し、 R^6 及び R^7 は各々独立にアルキル基を示し、p 及び q は各々独立に 0 から 3 の整数を示す) で表される化合物を含む請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 10】 Y で表される基が、1 個以上の芳香環を含む 2 価の有機基である請求項 9 記載の感光性重合体組成物。



* 【請求項 3】 (b) 成分が、o-キノンジアジド化合物である請求項 1 又は 2 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 4】 (a) 成分が、ポリアミド酸エステル又はポリイミドである請求項 1、2 又は 3 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 5】 (a) 成分が、一般式 (I) 【化 1】

(I)

※ 請求項 1、2 又は 3 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 6】 (c) 成分が、一般式 (I I) 【化 2】

(I I)

★ 【請求項 7】 一般式 (I I) で表される化合物として、X で表される基が

【化 3】

30 ☆ ロプロパンである請求項 7 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 9】 (c) 成分が、一般式 (I I I) 【化 4】

(I I I)

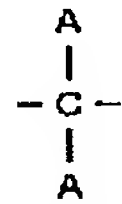
◆ 【請求項 11】 (c) 成分が、メチロール基とフェノール性水酸基を有する化合物を含む請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 12】 メチロール基とフェノール性水酸基を有する化合物が、一般式 (I V) 【化 5】

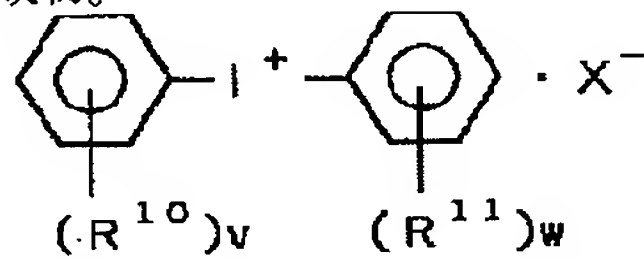
(I V)

(式中、Zは単結合又は2価の基を示し、 R^8 及び R^9 は各々独立にアルキル基又はアルケニル基を示し、r 及びsは各々独立に1または2であり、t 及びuは各々独立に0～3の整数である) で表される化合物である請求項11記載の感光性重合体組成物。

【請求項13】 Zで表される基が、
【化6】



(式中、2つのAは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を示す) である請求項12記載の感光性重合体組成物。



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は各々独立に1価の有機基を示し、個々の R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なってもよく、v 及びwは各々独立に0から5までの整数を示し、 X^- は対陰イオンを示す) で表されるジアリールヨードニウム塩である請求項16記載の感光性重合体組成物。

【請求項18】 (a) 成分100重量部に対して、

(b) 成分5～100重量部及び(c) 成分1～30重量部を配合する請求項1～17のいずれかに記載の感光性重合体組成物。

【請求項19】 さらに(d) 成分0.01～15重量部を配合する請求項18記載の感光性重合体組成物。

【請求項20】 請求項1～19の何れかに記載の感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むレリーフパターンの製造法。

【請求項21】 露光する工程において使用する光が、i線である請求項20記載のレリーフパターンの製造法。

【請求項22】 請求項20又は21記載の製造法により得られるレリーフパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性重合体組成物及びこの組成物を用いたレリーフパターンの製造法並びに電子部品に関し、さらに詳しくは、加熱処理により半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用可能なポリイミド系耐熱性高分子となるポジ型の耐熱性感光性重合体組成物及びこの組成物を用いたレリーフパターンの製造法並びに電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミドは耐熱性及び機械特性に優れ、また、膜形成が容易であり、表面を平坦化できる等の利点から、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜等と

* 【請求項14】 一般式(I V) で表される化合物が3, 3'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール) である請求項13記載の感光性重合体組成物。

【請求項15】 (d) 成分が、オニウム塩、ジアリール化合物又はテトラアルキルアンモニウム塩である請求項1～14のいずれかに記載の感光性重合体組成物。

10 【請求項16】 (d) 成分が、ジアリールヨードニウム塩、ジアリールスルホン化合物又はテトラメチルアンモニウムハライド化合物である請求項1～14のいずれかに記載の感光性重合体組成物。

【請求項17】 (d) 成分が、一般式(V)

【化7】

(V)

して広く使用されている。ポリイミドを表面保護膜又は層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成工程は、主にポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスによって行われている。しかし、工程にはホトレジストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。

20 【0003】 感光性ポリイミド組成物に関しては、1. エステル結合により感光基を導入したポリイミド前駆体組成物(特公昭52-30207号公報等)、2. ポリアミド酸に化学線により2量化または重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基と芳香族ビスアジドを含む化合物を添加した組成物(特公平3-36861号公報等) などが知られている。

30 【0004】 感光性ポリイミド組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板上に塗布後乾燥し、マスクを介して活性光線を照射し、未露光部を現像液で除去し、パターンを形成する。しかし、上記1, 2の組成物はネガ型であり、また、現像に有機溶剤を使用する。そのため、ポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスからネガ型の感光性ポリイミドに切り替えるためには、露光装置のマスクや現像設備の変更が必要になるという問題点がある。

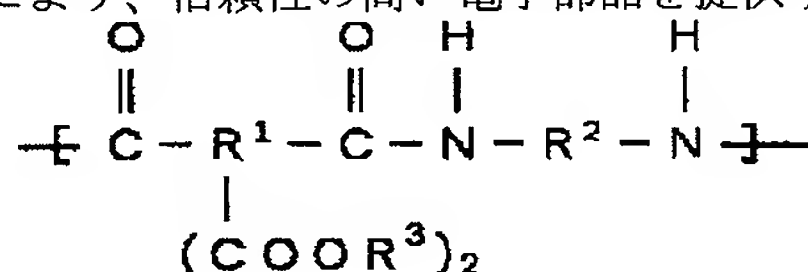
40 【0005】 一方、ポジ型感光性ポリイミドに関しては、3. o-ニトロベンジル基をエステル結合により導入したポリイミド前駆体(特開昭60-37550号公報)、4. フェノール性水酸基を含むポリアミド酸エステルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開平4-204945号公報) 等が知られている。しかし、上記3の前駆体は感光する波長が主に300nm以下であるため、感度が低く、特に最近使用されているi線ステッパ(365nmの単波長光) 等では使用が困難であるという問題がある。上記4の組成物は上記3の前駆体よ

り感度がよいが十分ではないという問題がある。このように、十分な感度を有するポジ型感光性ポリイミドは得られていないのが現状である。

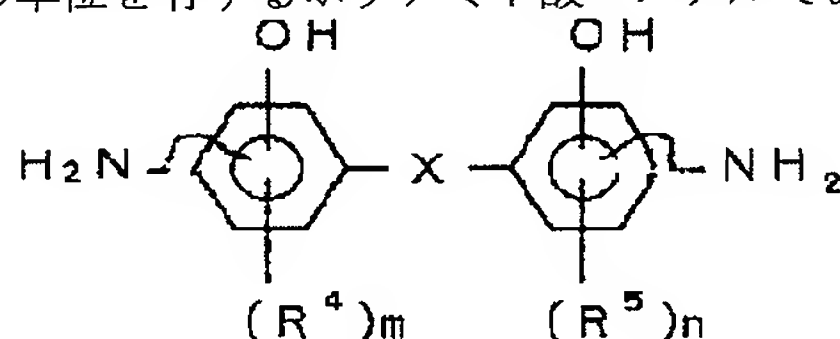
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した従来技術の問題点を克服するものである。すなわち、本発明は、感度が高く、現像時間の短い、ポジ型の耐熱性感光性重合体組成物を提供するものである。また、本発明は、前記発明の課題に加えて、より優れた感度、解像度、より短い現像時間、より良好な形状のパターン等の何れかを、さらに与え得るポジ型の耐熱性感光性重合体組成物に関する。

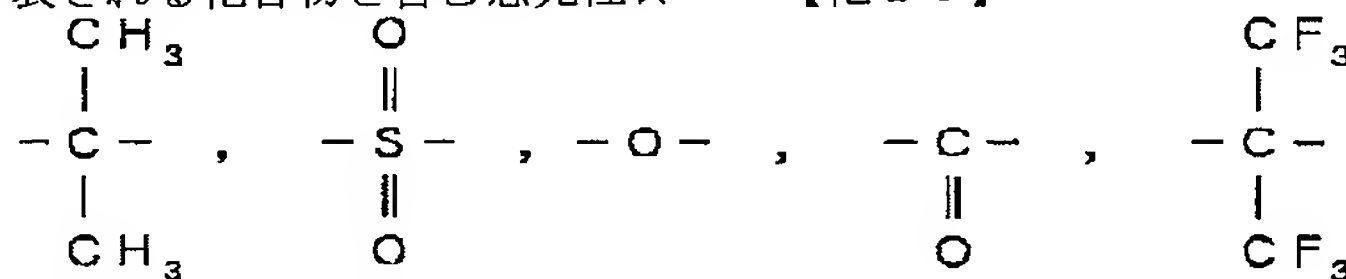
【０００７】また、本発明は、前記の、感度が高い組成物の使用により、解像度が高く、良好な形状のパターンが得られるレリーフパターンの製造法を提供するものである。また、本発明は、良好な形状のレリーフパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供する＊



(式中、 R^1 は4価の有機基を示し、 R^2 はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示し、2つの R^3 は各々独立に1価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有するポリアミド酸エステルであ※

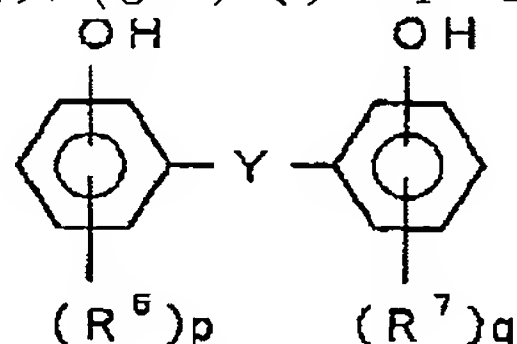


(式中、Xは単結合又は2価の基を示し、 R^4 及び R^5 は各々独立にアルキル基を示し、m及びnは各々独立に0から3の整数を示す) で表される化合物を含む感光性★



から選択されるものを含む感光性重合体組成物に関する。

【0011】また本発明は、前記の一般式（I I）で表される化合物が、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフ☆



(式中、Yは単結合又は2価の基を示し、 R^6 及び R^7 は各々独立にアルキル基を示し、p 及びq は各々独立に0～3の整数を示す)で表される化合物を含む感光性重合体組成物に関する。

* ものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、（a）アルカリ水溶液可溶性のポリイミド前駆体又はポリイミド、（b）光により酸を発生する化合物及び（c）フェノール性水酸基を有する化合物を含有してなる感光性重合体組成物に関する。また本発明は、さらに、（d）アルカリ水溶液に対する（a）成分の溶解を阻害する効果のある化合物を含有する前記の感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記（b）成分が、*o*-キノンジアジド化合物である感光性重合体組成物に関する。

【０００９】また本発明は、前記（ａ）成分が、ポリイミド酸エステル又はポリイミドである感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記（ａ）成分が、一般式（Ⅰ）

【化8】

(1)

※る感光性重合体組成物に関する。

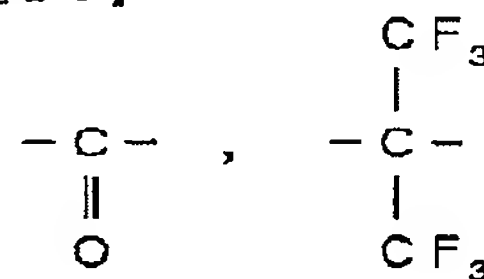
【0010】また本発明は、前記(c)成分が、一般式
(I I)

【化9】

(11)

★重合体組成物に関する。また本発明は、前記一般式 (I-1) で表される化合物として、Xで表される基が

【化 10】



☆ エニル) ヘキサフルオロプロパンである感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記の (c) 成分が、一般式 (I I I)

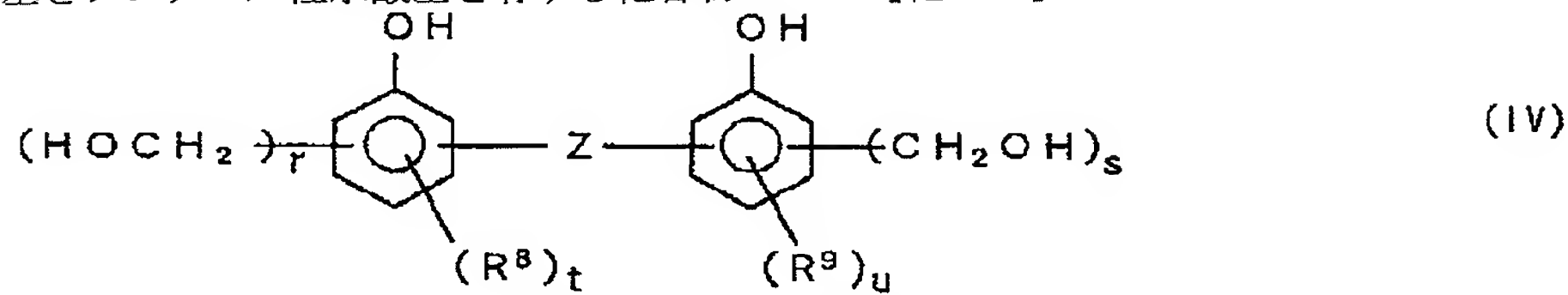
【化 1 1】

(iii)

【0012】また本発明は、前記のYで表される基が、1個以上の芳香環を含む2価の有機基である感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記の(c)成分が、メチロール基とフェノール性水酸基を有する化合物

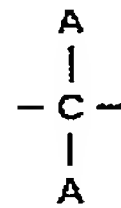
を含む感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記のメチロール基とフェノール性水酸基を有する化合物*

*が、一般式 (I V)
【化 1 2】

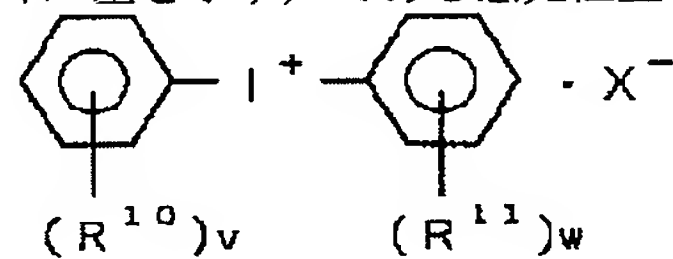


(式中、Zは単結合又は2価の基を示し、 R^8 及び R^9 は各々独立にアルキル基又はアルケニル基を示し、r 及びs は各々独立に1または2であり、t 及びu は各々独立に0～3の整数である) で表される化合物である感光性重合体組成物に関する。

【0013】また本発明は、前記のZで表される基が、
【化 1 3】



(式中、2つのAは各々独立に水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を示す) である感光性重合体組成*



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は各々独立に1価の有機基を示し、個々の R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なってもよく、v 及びw は各々独立に0から5までの整数を示し、 X^- は対陰イオンを示す) で表されるジアリールヨードニウム塩である請求項16記載の感光性重合体組成物に関する。また本発明は、(a) 成分100重量部に対して、(b) 成分5～100重量部及び(c) 成分1～300重量部を配合する前記の感光性重合体組成物に関する。また本発明は、さらに(d) 成分0.01～15重量部を配合する前記の感光性重合体組成物に関する。

【0015】また本発明は、前記の感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むレリーフパターンの製造法に関する。また本発明は、前記の露光する工程において使用する光が、i線であるレリーフパターンの製造法に関する。さらに本発明は、前記の製造法により得られるレリーフパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明における(a)成分は、現像液として用いられるアルカリ水溶液に可溶性であることが必要であるため、アルカリ水溶液に可溶性の、ポリイミド前駆体又はポリイミドから選択される重合体である。そのために、前記重合体は分子中に酸性基を有することが好ましい。本発明における重合体の種類は、耐熱性に優れ、半導体装置や多層配線板の層間絶縁膜や表面保護膜として優れた特性を示すため、ポリイミド、又

※物に関する。また本発明は、前記一般式 (I V) で表される化合物が3, 3'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール) である感光性重合体組成物に関する。

【0014】また本発明は、前記(d)成分が、オニウム塩、ジアリール化合物又はテトラアルキルアンモニウム塩である感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記(d)成分が、ジアリールヨードニウム塩、ジアリールスルホン化合物又はテトラメチルアンモニウムハライド化合物である感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記(d)成分が、一般式 (V)

【化 1 4】

(V)

は、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミド等のポリイミド前駆体である。

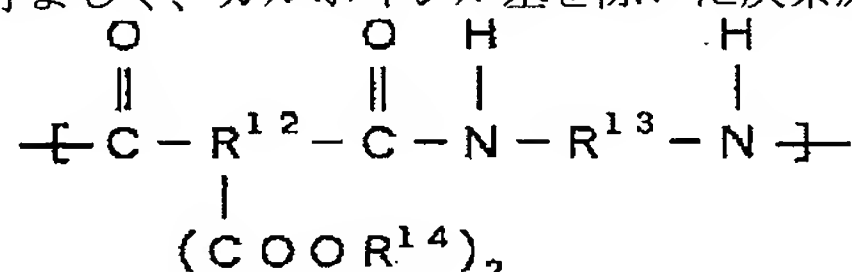
【0017】(a)成分は、酸性基等を有することにより、現像液として用いられるアルカリ水溶液に可溶であるが、露光後は(b)成分等の変化により、露光部の溶解速度が上がり、未露光部との溶解速度差が生じるので、レリーフパターンが形成できる。なお、アルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、金属水酸化物、アミン等が水に溶解された、アルカリ性を呈する水溶液である。(a)成分における前記酸性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホ基等が挙げられるが、本発明で使用する重合体はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するものが好ましい。

【0018】カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する(a)成分のポリイミド前駆体及びポリイミドの中でも、ポリアミド酸エステル又はポリイミドはリソグラフィ特性が良好なので好ましく、その中でも前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルは、基材との密着性等に優れるのでより好ましい。

【0019】前記一般式 (I) において、 R^1 で示される4価の有機基とは、ジアミンと反応して、ポリイミド前駆体の構造を形成しうる、テトラカルボン酸、その二無水物又はそれらの誘導体の残基であり、4価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が4～40のものがより好ましく、炭素原子数が4～40の4価の芳香

族基がさらに好ましい。芳香族基とは、芳香環（ベンゼン環、ナフタレン環等）を含む基をいう。4価の芳香族基としては、4個の結合部位はいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。これらの結合部位は、2組の2個の結合部位に分けられ、その2個の結合部位が芳香環のオルト位又はペリ位に位置するものが好ましい。前記の2組は同一の芳香環に存在してもよいし、各種結合を介して結合している別々の芳香環に存在してもよい。

【0020】前記一般式(I)において、 R^2 で示されるカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基とは、テトラカルボン酸、その二無水物又はそれらの誘導体と反応してポリイミド前駆体の構造を形成しうる、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミンのアミノ基を除いた残基であり、芳香族基又は脂肪族基が好ましく、カルボキシル基を除いた炭素原*



(式中、 R^{12} は4価の有機基を示し、 R^{13} はカルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しない2価の有機基を示し、 R^{14} は1価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有してもよい。

【0022】一般式(VI)において、 R^{12} で示される4価の有機基の説明は、前記 R^1 の説明と同様である。また、一般式(VI)において、 R^{13} で示されるカルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しない2価の有機基の説明は、前記 R^2 の説明においてカルボキシル基とフェノール性水酸基のいずれも有しないことを除いて、 R^2 と同様である。さらに、一般式(VI)において、 R^{14} で示される基のうち1価の有機基の説明は、前記 R^3 の説明と同様である。なお、一般式(I)及び一般式(VI)において、 R^3 及び R^{14} で示される基は、各繰り返し単位中に2つあるが、これらは同一でも異なってもよい。また、複数の繰り返し単位において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} で示される基は同一でも異なってもよい。

【0023】一般式(I)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルにおいて、一般式(I)と一般式(VI)の繰り返し単位の比は、前者の数をa、後者の数をbとしたときの $a/(a+b)$ で、0.2~1であることが好ましく、0.4~1であることがより好ましい。この数値が0.2未満であるとアルカリ水溶液への溶解性が劣る傾向にある。一般式(I)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルにおいて、さらに、その他の繰り返し単位として、一般式(I)又は一般式(VI)において2つの R^3 又は2つの R^{12} のうち1つ又は2つとも水素原子に変えた繰り返し単位を有していてもよい。

【0024】また、前記ポリアミド酸エステルにおい

*子数が2~40のものがより好ましく、芳香族基がさらに好ましい。ここで、芳香族基としては、その2個の結合部位が芳香環上に直接存在するものが好ましく、この場合2個の結合部位は同一の芳香環に存在しても異なった芳香環に存在してもよい。また、カルボキシル基又はフェノール性水酸基は1~8個有することが好ましく、これらも芳香環に直接結合しているものが好ましい。

【0021】一般式(I)において、 R^3 で示される1価の有機基としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、炭素原子数1~20のものがより好ましい。前記一般式(I)で示される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体は、一般式(I)で表される繰り返し単位以外の繰り返しを有してもよい。例えば、下記一般式(VI)

【化15】

(VI)

て、前記一般式(I)と一般式(VI)の繰り返し単位の合計数、すなわちテトラカルボン酸残基中のカルボキシル基が完全にエステル化された繰り返し単位の合計数は、繰り返し単位総数に対して、50%~100%が好ましく、80%~100%がより好ましく、90~100%が特に好ましい。なお、ここでいう繰り返し単位とは、酸残基1つとアミン残基1つより構成される単位を1つとする。

【0025】本発明における(a)成分のポリイミド前駆体又はポリイミドの分子量としては、重量平均分子量で3,000~200,000が好ましく、5,000~100,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算し、値を得ることができる。

【0026】本発明において、(a)成分がポリアミド酸エステルの場合、例えば、テトラカルボン酸ジエステルジハライド(クロライド、ブロマイド等)と、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミンと、さらに必要に応じてカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有しないジアミンとを反応させて得ることができる。この場合、反応は脱ハロゲン酸剤の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。前記テトラカルボン酸ジエステルジハライドとしては、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドが好ましい。テトラカルボン酸ジエステルジクロリドは、テトラカルボン酸二無水物とアルコール化合物を反応させて得られるテトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルを反応させて得ることができる。

【0027】前記テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',

4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の芳香族系テトラカルボン酸二無水物が好ましく、これらを単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0028】前記ポリアミド酸エステルにおいて、その側鎖のエステル部位になる原料としてはアルコール化合物が用いられる。前記アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール等のアルキルアルコール、フェノール、ベンジルアルコールなどが好ましく、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0029】さらに、前記ポリアミド酸エステルの原料として、ジアミンが用いられる。カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性基を有するジアミンは、前記ポリアミド酸エステルや、ポリアミド酸アミド、ポリイミドのように、前記テトラカルボン酸のカルボキシル基が残存しない場合においては、重合体をアルカリ水溶液可溶とするために必ず用いられる。このようなジアミンとしては、例えば、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メチレン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジカルボキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル、1, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-ヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパ

ン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等の芳香族系ジアミンが好ましく、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0030】また、カルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しないジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジシン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル等の芳香族ジアミン化合物が好ましく、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0031】その他、耐熱性向上のために、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボキサミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボキサミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-カルボキサミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボキサミド等のスルホンアミド基又はカルボキサミド基を有するジアミンを単独で又は2種以上併用することができ、併用する場合、これらはジアミン化合物の総量中、15モル%以下で使用する事が好ましく、10モル%以下の範囲で使用する事がより好ましい。

【0032】ポリアミド酸エステルの合成において、テトラカルボン酸ジエステル化合物を合成する方法としては、例えば、前記テトラカルボン酸二無水物と前記アルコール化合物を有機溶剤中、塩基の存在下混合することにより得られる。

【0033】テトラカルボン酸二無水物とアルコール化合物の割合(モル比)は、前者/後者で1/2~1/2.5の範囲とするのが好ましく、1/2とすることが最も好ましい。また、テトラカルボン酸二無水物と塩基の割合(モル比)は、前者/後者で1/0.001~1

／3の範囲とするのが好ましく、1／0.005～1／2とすることがより好ましい。この反応温度は10～60℃が好ましく、反応時間は3～24時間が好ましい。

【0034】テトラカルボン酸ジエステルジクロリドを合成する方法は公知であり、例えば、有機溶剤に溶解したテトラカルボン酸ジエステルに塩化チオニルを滴下して反応させて得られる。テトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルの割合（モル比）は、前者／後者で1／1.1～1／2.5の範囲とするのが好ましく、1／1.5～1／2.2の範囲とするのがより好ましい。反

応温度は-20～40℃が好ましく、反応時間は1～10時間が好ましい。

【0035】ポリアミド酸エステルは、例えば、前記ジアミンとピリジンなどの脱ハロゲン酸剤を有機溶剤に溶解し、有機溶剤に溶解したテトラカルボン酸ジエステルジハライドを滴下して反応させた後、水などの貧溶剤に投入し、析出物をろ別、乾燥することにより得られる。ジアミンの総量とテトラカルボン酸ジエステルジハライドの割合（モル比）は、前者／後者で0.6／1～1／0.6の範囲が好ましく、0.7／1～1／0.7の範囲がより好ましい。反応温度は-20～40℃が好ましく、反応時間は1～10時間が好ましい。脱ハロゲン酸剤とテトラカルボン酸ジエステルジハライドの割合は、前者／後者（モル比）が、1.8／1～2.2／1の範囲が好ましく、1.9／1～2.1／1の範囲がより好ましい。

【0036】ポリアミド酸エステルの合成において、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性基を有しないジアミン化合物を併用する場合、酸性基を有するジアミンと酸性基を有しないジアミンの使用割合は、前者20～100モル%、後者80～0モル%で全体が100モル%になるように使用されるのが好ましく、前者40～100モル%、後者60～0モル%で全体が100モル%になるように使用されるのがより好ましい。前者のジアミンは、ポリアミド酸エステルにアルカリ水溶液に対する溶解性を付与するために使用されるが、これが20モル%未満であると感度が低下したり、現像時間が長くなる傾向にある。

【0037】以上酸性基を有するポリアミド酸エステルについて詳述したが、(a)成分として、ポリアミド酸を用いる場合は、テトラカルボン酸の残基としてのカルボキシル基が存在するので、ジアミンとして、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性基を有するジアミンを用いなくともよい。ポリアミド酸は前記のテトラカルボン酸二無水物とジアミンを有機溶剤中で直接反応させることにより得られる。

【0038】また、ジアミン残基に酸性基を有しないポリアミド酸エステルとして、エステルの一部がカルボキシル基であるものを用いることもできる。これは、前記のテトラカルボン酸二無水物とテトラカルボン酸ジエス

テルジハライドとジアミンとを反応させることにより得られる。また、ポリアミド酸アミドやポリイミドの場合は、アルカリ水溶液に可溶とするために、一般にジアミンとして、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性基を有するジアミンを使用するが、このジアミンと酸性基を有しないジアミンの好ましい使用割合は、前記ポリアミド酸エステルの合成の場合と同様である。

【0039】ポリアミド酸アミドは、前記ポリアミド酸エステルの合成において、アルコール化合物の代わりに、モノアミン化合物、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、イソブチルアミン、1-ペンチルアミン、2-ペンチルアミン、3-ペンチルアミン、イソアミルアミン、1-ヘキシルアミン、2-ヘキシルアミン、3-ヘキシルアミン、モルホリン、アニリン、ベンジルアミンなどを用いることにより合成することができる。ポリイミドは、一旦ポリアミド酸を合成し、これを脱水閉環させること等により得られる。

【0040】本発明に使用される(b)成分である光により酸を発生する化合物は、感光剤であり、酸を発生させ、光の照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。その種類としては、o-キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられ、特に制限はないが、o-キノンジアジド化合物が感度が高く好ましいものとして挙げられる。

【0041】o-キノンジアジド化合物は、光により、カルボン酸に変化する部位を有する。この化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などとを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られる。前記o-キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、ベンゾキノネン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノネン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノネン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。

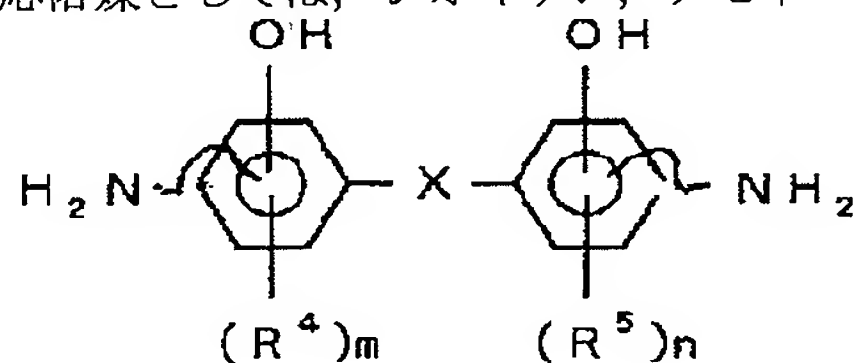
【0042】前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b,5,9b,10-テトラヒドロ-1,3,6,8-テトラヒドロキシ-5,

10-ジメチルインデノ〔2, 1-a〕インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどを使用できる。

【0043】アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどを使用できる。

【0044】o-キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物及び／又はアミノ化合物とは、o-キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5～1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸剤とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は0.95/1～1/0.95の範囲とされる。好ましい反応温度は0～40℃、好ましい反応時間は1～10時間とされる。

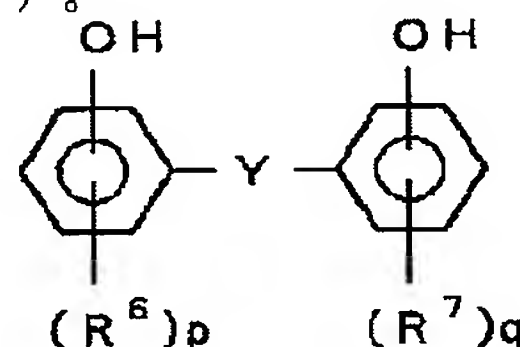
【0045】反応溶媒としては、ジオキサン、アセト *



(II)

(式中、Xは単結合又は2価の基を示し、 R^4 及び R^5 は各々独立にアルキル基を示し、m及びnは各々独立に0～3の整数を示す)。

※



(III)

(式中、Yは単結合又は2価の基を示し、 R^6 及び R^7 は各々独立にアルキル基を示し、p及びqは各々独立に0～3の整数を示す)

ン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがあげられる。本発明の感光性重合体組成物において、(b)成分の配合量は、露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して5～100重量部が好ましく、8～40重量部がより好ましい。

【0046】本発明に使用される(c)成分はフェノール性水酸基を有する化合物である。この(c)成分を使用することにより、アルカリ水溶液で現像する際の露光部の溶解速度が増加し、感度を上げることができる。なお、本発明の(c)成分からは、前記の(a)成分としてのポリイミド又はポリイミド前駆体は除外される。

(c)成分は、分子量が大きくなると露光部の溶解促進効果が小さくなるので、一般に分子量が1,500以下の化合物が好ましい。

【0047】(c)成分である、フェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、次の一般式(II)で示される化合物のようなアミノ基とフェノール性水酸基を有する化合物、一般式(III)で示される化合物、一般式(IV)で示される化合物のようなメチロール基とフェノール性水酸基を有する化合物などが、好ましいものとして使用される。

【0048】一般式(II)：

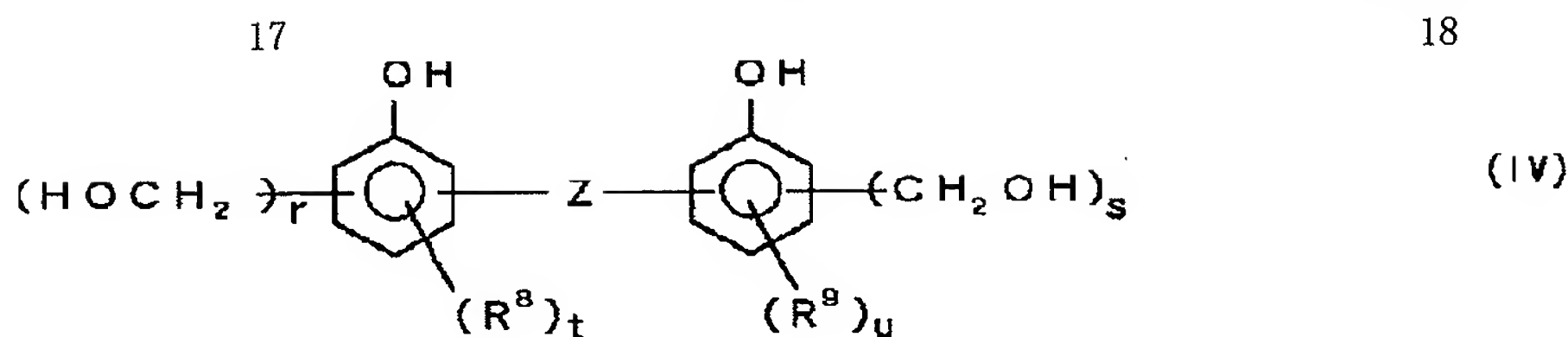
【化16】

※【0049】一般式(III)：

【化17】

【0050】一般式(IV)：

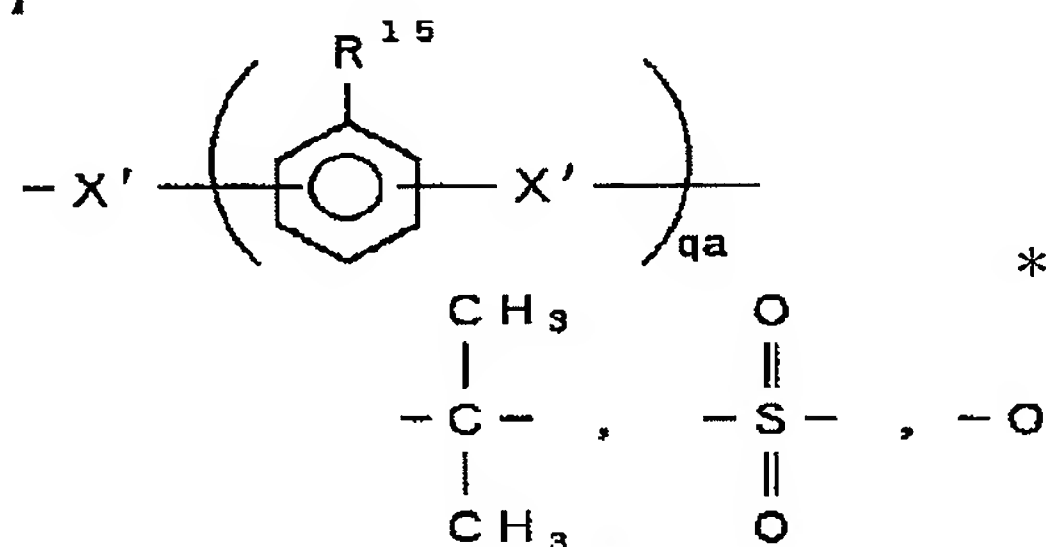
【化18】



(式中、Zは単結合又は2価の基を示し、R⁸ 及びR⁹ は各々独立にアルキル基又はアルケニル基を示し、r 及びs は各々独立に1または2であり、t 及びu は各々独立に0～3の整数である)

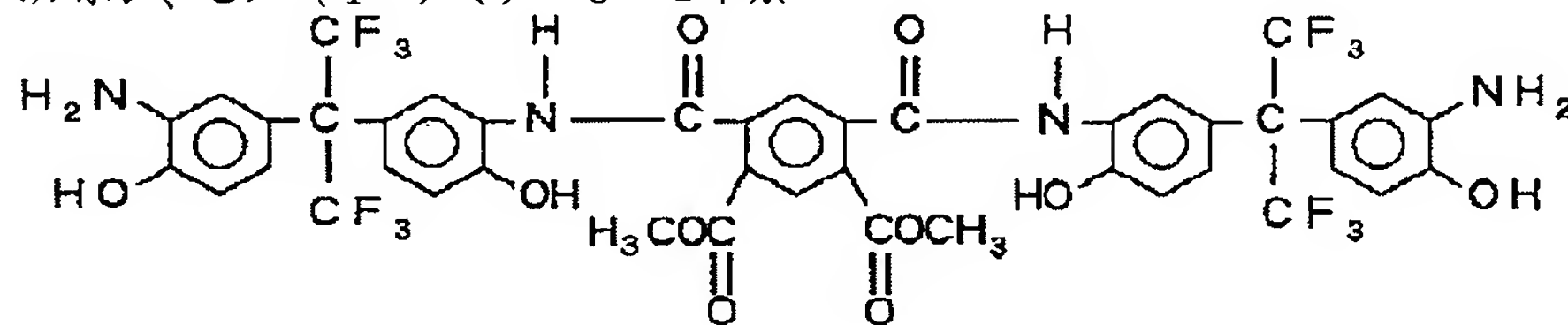
【0051】一般式 (I I) で表される化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物の中でも、解像度において、優れるものである。一般式 (I I) において、Xで示される2価の基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数が1～10のアルキレン基、エチリデン基等の炭素数が2～10のアルキリデン基、フェニレン基等の炭素数が6～30のアリーレン基、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等が挙げられ、また下記一般式

【化19】



から選択されるものが解像度の点で優れ、好ましい。

【0053】一般式 (I I) で表される化合物の具体例としては、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-アミノ-3-ヒド※



等が挙げられる。これらの中で、特に、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパンが、感度や解像度向上の効果が高く好ましい化合物として挙げられる。

【0054】一般式 (I I I) で表される化合物もまた、優れた解像度を与える化合物である。一般式 (I I I) において、Yで示される2価の基としては、メチレ

* (式中、X' は、単結合、アルキレン基 (例えば炭素原子数が1～10のもの)、アルキリデン基 (例えば炭素原子数が2～10のもの)、その水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等から選択されるものであり、Y' は複数存在する場合は互いに同一でも異なってもよく、R¹⁵ は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基又はハロゲン化アルキル基であり、複数存在する場合は互いに同一でも異なってもよく、aaは1～10である) で示される2価の有機基が挙げられる。また一般式 (I I) において、R⁴ 及びR⁵ で示される基のうちアルキル基としては、メチル基、エチル基等の炭素数が1～10のものが挙げられる。

【0052】一般式 (I I) で表される化合物の中では、Xで表される基が、

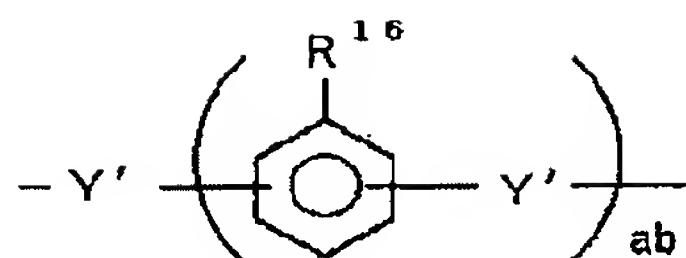
【化20】

30※ロキシフェニル) スルホン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

【化21】

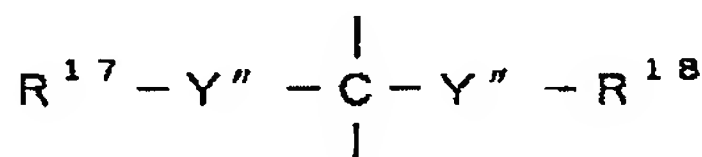
ン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数が1～10のアルキレン基、エチリデン基等の炭素数が2～10のアルキリデン基、フェニレン基等の炭素数が6～30のアリーレン基、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等の他、下記一般式

【化22】



(式中、Y' は、単結合、アルキレン基 (例えば炭素原子数が1~10のもの)、アルキリデン基 (例えば炭素原子数が2~10のもの)、その水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等から選択されるものであり、Y' は複数存在する場合は互いに同一でも異なってもよく、R¹⁶ は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基又はハロゲン化アルキル基であり、複数存在する場合は互いに同一でも異なってもよく、abは1~10である) で示される2価の有機基、下記一般式

【化23】



(式中、Y'' は、単結合、アルキレン基 (例えば炭素数が1~10のもの)、アルキリデン基 (例えば炭素数が2~10のもの)、それらの水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等から選択されるものであり、2つのY'' は同一でも異なってもよく、R¹⁷ 及びR¹⁸ は各々独立に水素原子又は1価の有機基である) で示される2価の有機基が挙げられる。ここで、R¹⁷ 及びR¹⁸ のうち1価の有機基としては、アルキル基 (例えば炭素数が1~10のもの)、アリール基 (例えば炭素数が6~20のもの)、ヒドロシアリール基 (例えば炭素数が6~20のも *

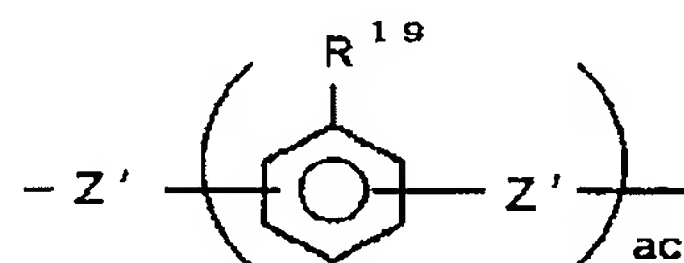
* の) などが挙げられる。中でも、Yとして、一個以上の芳香環を含む2価の有機基が好ましい。

【0055】一般式 (I I I) で表される化合物の具体例としては、ビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メタン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、トリス (4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) エタン、2, 6-ビス [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メチル]-4-メチルフェノール、4, 4', 4'', 4'''- (1, 2-エタレンジリデン) テトラキスフェノール、2, 2'-メチレンビス [6- [(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メチル]-4-メチルフェノール] 等が使用できる。

【0056】また、本発明に使用される (c) 成分として、メチロール基とフェノール性水酸基を有する化合物を用いると、アルカリ水溶液で現像する際に露光部の溶解速度が増加するとともに、パターン形成後の膜の硬化時に膜の溶融を防ぐことができる点で優れる。メチロール基とフェノール性水酸基を有する化合物としては、前記一般式 (I V) で表される化合物がその効果が高く好ましい。

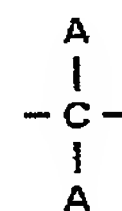
【0057】一般式 (I V) において、Zで示される2価の基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数が1~10のアルキレン基、エチリデン基等の炭素数が2~10のアルキリデン基、フェニレン基等の炭素数が6~30のアリーレン基、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等が挙げられ、また下記一般式

【化24】



(式中、Z' は、単結合、アルキレン基 (例えば炭素原子数が1~10のもの)、アルキリデン基 (例えば炭素数が2~10のもの)、それらの水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等から選択されるものであり、Z' は複数存在する場合は互いに同一でも異なってもよく、R¹⁹ は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基又はハロアルキル基であり、複数存在する場合は互いに同一でも異なってもよく、acは1~10である) で示される2価の有機基が挙げられる。

【0058】これらの中でZで表される基が、
【化25】



(式中、2つのAは各々独立に水素原子又は炭素原子数1~10のアルキル基を示す) であるものがその効果が高く好ましいものとして挙げられる。

【0059】一般式 (I V) で表される化合物としては、3, 3'-メチレンビス (2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール)、4, 4'- (1-メチルエ

チリデン)ビス[2-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール]、3, 3', 5, 5', -テトラキス(ヒドロキシメチル)[(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール]、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ビスヒドロキシメチルフェノール)、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール等が挙げられる。

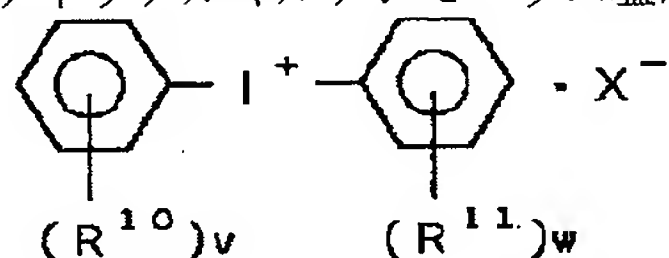
【0060】これらの中で、特に3, 3'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール)が効果が高く最も好ましいものとして挙げられる。本発明の感光性重合体組成物において、(c)成分の配合量は、現像時間と、未露光部残膜率の許容幅の点から、

(a)成分100重量部に対して1~30重量部が好ましく、5~20重量部がより好ましい。

【0061】本発明においては、前記(c)成分とともに、(d)成分として、アルカリ水溶液に対する(a)成分の溶解を阻害する効果のある化合物を用いることが好ましい。(d)成分を使用することにより、アルカリ

水溶液で現像する際の未露光部の溶解速度が減少し、(c)成分の効果と相まって露光部と未露光部の溶解度差が増大し、優れたパターンを形成することができる。

【0062】(d)成分としては、オニウム塩、ジアリール化合物及びテトラアルキルアンモニウム塩が好まし*



(式中、 R^{10} 及び R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基などの1価の有機基(炭素原子数は好ましくは1~20)を示し、個々の R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なってもよく、 v 及び w は各々独立に0から5までの整数を示し、 X^- は対陰イオンを示す)で表されるジアリールヨードニウム塩が好ましい。前記対陰イオンとしては、硝酸イオン、スルホン酸イオン、ヨウ素イオン、ホウ素イオン等が好ましいものとして挙げられる。

【0065】具体的には、ジフェニルヨードニウムニトレート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムナノフルオロブタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトルエンスルホナート、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムヨードイト、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウム-9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホナート、ジフェニルヨードニウム-8-アニリノナフタレン-1-スルホナート、4-メトキシジフェニルヨードニウムニトレート、

*い。オニウム塩としては、ジアリールヨードニウム塩等のヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アリールジアゾニウム塩等のジアゾニウム塩などが挙げられる。ジアリール化合物としては、ジアリールスルホン、ジアリールケトン、ジアリールエーテル、ジアリールプロパン、ジアリールヘキサフルオロプロパン等の2つのアリール基が結合基を介して結合したものが挙げられる。テトラアルキルアンモニウム塩としては、前記アルキル基がメチル基、エチル基等のテトラアルキルアンモニウムハライドが挙げられる。

【0063】これらの中で良好な溶解阻害効果を示すものとしては、ジアリールヨードニウム塩、ジアリールスルホン化合物、テトラメチルアンモニウムハライド化合物等が挙げられる。ジアリールヨードニウム塩としてはジフェニルヨードニウム塩及びその誘導体が挙げられ、ジアリール尿素化合物としてはジフェニル尿素、ジメチルジフェニル尿素等が挙げられ、ジアリールスルホン化合物としてはジフェニルスルホン、ジメチルジフェニルスルホン等が挙げられ、テトラメチルアンモニウムハライド化合物としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムヨードイト等が挙げられる。

【0064】中でも、一般式(V)

【化26】

(V)

4-メトキシジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4, 4'-ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート等が使用できる。

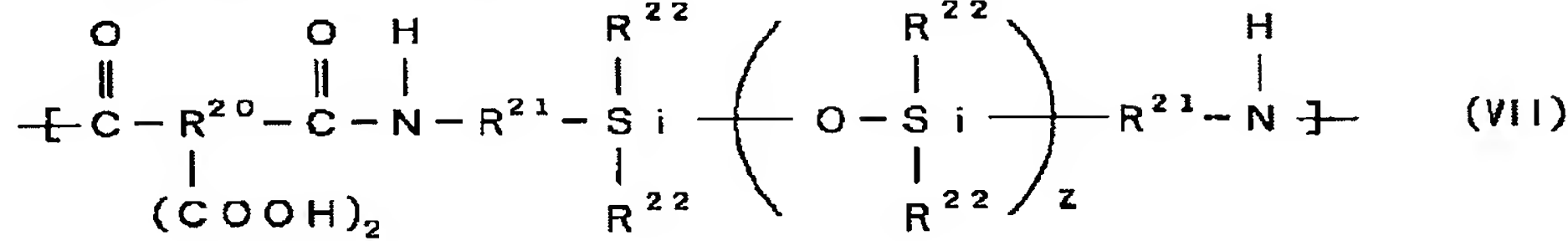
【0066】本発明の感光性重合体組成物において、

(d)成分の配合量は、感度と、現像時間の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して0.01~15重量部が好ましく、0.05~10重量部がより好ましい。本発明の感光性重合体組成物は、前記(a)成分、

(b)成分、(c)成分、さらに必要に応じて(d)成分やその他の成分を溶剤に溶解して得ることができる。

【0067】溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、 γ -ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が好ましく、これらを単独で又は2種以上併用して用いられる。また、塗布性向上のため、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセラート等の溶剤を併用することができる。

【0068】本発明の耐熱性感光性重合体組成物には、さらに必要に応じて接着助剤として、有機シラン化合 *



(式中、 R^{20} は4価の有機基を示し、 R^{21} は2価の有機基を示し、 R^{22} は1価の有機基を示し、 z は1以上の整数を示す) で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸を含むことができる。

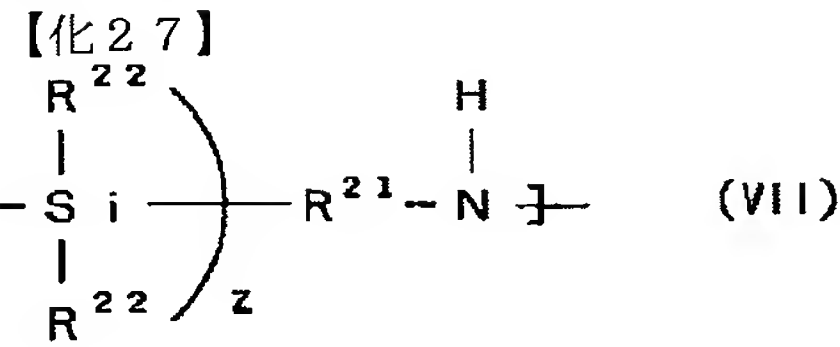
【0069】有機シラン化合物としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシランなどがあげられる。アルミキレート化合物としては、例えば、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどがあげられる。

【0070】前記一般式(VII)で示される繰り返し単位を有するシロキサン構造を有するポリアミド酸において、 R^{20} で示される4価の有機基とは、ポリイミドの原料になるテトラカルボン酸二無水物の残基であり、4価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が4～40のものがより好ましく、炭素原子数が4～40の4価の芳香族基がさらに好ましい。4価の芳香族基は、4個の結合部位がいずれも芳香環に存在することが好ましい。これらの結合部位は、2組の2個の結合部位に分けられ、その2個の結合部位が芳香環のオルト位またはペリ位に位置するものであることが好ましい。前記の2組は同一の芳香環上に存在していてもよいし、各種結合を介して結合している別々の芳香環上に存在していてもよい。

【0071】前記一般式(VII)において、2つのR²¹で挟まれる部分はシリコンジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であり、この部分は全体として炭素原子数が6～40のものが好ましい。R²¹で示される2価の有機基としては、炭素原子数が1～10のものが好ましく、前記炭素原子数のアルキレン基、フェニレン基等が好ましいものとして挙げられ、2つのR²¹は同一でも異なってもよい。R²²で示される1価の有機基としては、炭素原子数1～5の有機基が好ましく、前記炭素原子数のアルキル基又はフェニル基が好ましい。接着助剤を用いる場合は、(a)成分100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。

【００７２】本発明の感光性重合体組成物は、支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を経て、ポリイミドのレリーフパ

* 物、アルミキレート化合物や一般式 (V I I)



ターンとすることができる。支持基板上に塗布し乾燥する工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体（例えば TiO_2 、 SiO_2 等）、窒化ケイ素などの支持基板上に、この感光性重合体組成物をスピンナーなどを用いて回転塗布後、ホットプレート、オーブンなどを用いて乾燥する。

【0073】次いで、露光工程では、支持基板上で被膜となった感光性重合体組成物に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射する。これらのうち、高い解像度のパターンを形成できるので、中でもi線（365nmの単色光）を用いた露光が好ましい。

【0074】現像工程では、露光部を現像液で除去することによりパターンが得られる。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液があげられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1～10重量%とされることが好ましい。

【0075】さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲で配合することができる。次いで、加熱処理工程では、得られたパターンに、好ましくは150～450℃の加熱処理をすることにより、イミド環や他に環状基を持つ耐熱性ポリイミドのレリーフパターンになる。

【0076】本発明の感光性重合体組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、多層配線板の層間絶縁膜等の形成に使用することができる。本発明の半導体装置は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

【0077】本発明の半導体装置の製造工程の一例を以下に説明する。図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層が形成されている。前記半導体基板上にスパインコート法等で層間絶縁膜としてのポリイミド樹脂等の膜4が形成される（工程（a））。

【0078】次に塩化ゴム系またはフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピンコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられている(工程(b))。前記窓6Aの層間絶縁膜4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bがあげられている。ついで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(工程(c))。

【0079】さらに公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電氣的接続が完全に行われる(工程(d))。3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

【0080】次に表面保護膜8が形成される。この図の例では、この表面保護膜を前記感光性重合体組成物をスピンコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、加熱してポリイミド膜とする。このポリイミド膜は、導体層を外部からの応力、 α 線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、上記例において、層間絶縁膜を本発明の感光性重合体組成物を用いて形成することも可能である。

【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物17.37g(0.056mol)、n-ブチルアルコール8.30g(0.112mol)、トリエチルアミン0.28g(0.0028mol)、N-メチルピロリドン(NMP)47.7gを仕込、室温で8時間で攪拌し反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ-n-ブチルエステルのNMP溶液(α)を得た。

【0082】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、ピロメリット酸二無水物5.23g(0.024mol)、メチルアルコール1.54g(0.048mol)、トリエチルアミン0.12g(0.0012mol)、NMP12.6gを仕込、室温で4時間で攪拌し反応させて、ピロメリット酸ジメチルエステルのNMP溶液(β)を得た。

【0083】次いで、ピロメリット酸ジメチルエステルのNMP溶液(β)を3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ-n-ブチルエステルのNMP溶液(α)に添加し、フラスコを0℃に冷却した後、塩化チオニル17.13g(0.144mol)を滴下し

て1時間反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ-n-ブチルエステルジクロリドとピロメリット酸ジメチルエステルジクロリドの混合溶液(γ)を得た。

【0084】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン105gを仕込、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン26.37g(0.072mol)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン22.78g(0.288mol)を添加し、温度を0~5℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ-n-ブチルエステルジクロリドの溶液とピロメリット酸ジメチルエステルジクロリドの混合溶液(γ)を20分間で滴下した後、温度を30℃にして1時間攪拌を続ける。溶液を3lの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリアミド酸エステル(δ)を得た。

【0085】ポリアミド酸エステル(δ)15.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25g、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン1.5g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン24.47gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0086】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ(株式会社日立製作所製)を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし20秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は300mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は79%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のレリーフパターンを得られた。

【0087】実施例2

実施例1で作成したポリアミド酸エステル(δ)15.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.15g、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン1.5g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン23.46gに攪拌溶解し

た。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0088】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、100～500 mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし70秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は150 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は81%であった。またパターンの形状は、良好であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のレリーフパターンを得られた。

【0089】実施例3

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン48.8 gを仕込、3,5-ジアミノ安息香酸5.84 g (0.0384モル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン6.36 g (0.0256 g)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン22.78 g (0.288モル)を添加し、温度を0～5℃に保ちながら、実施例1と同様に作成した3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液とピロメリット酸ジメチルエステルジクロリドの混合溶液(γ')を20分間で滴下した後、温度を30℃にして1時間攪拌を続ける。溶液を3 lの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリアミド酸エステル(ϵ)を得た。

【0090】ポリアミド酸エステル(ϵ)15.00 g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホンクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25 g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン1.50 g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.15 g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30 gを、N-メチルピロリドン24.47 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0091】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、100～500 mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし70秒間パドル現像を行い、純水で洗浄

してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は250 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は85%であった。またパターンの形状は、良好であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のレリーフパターンを得られた。

【0092】実施例4

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチル-2-ピロリドン19.6 g、キシレン48 gを仕込、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン32.97 g (0.09モル)を添加し、攪拌溶解した後、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物35.82 g (0.10モル)を添加し、3時間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。次いで、フラスコに水分定量器を装着し160℃で2時間加熱してイミド化反応により生成する水をキシレンと共沸させて除去し、冷却後溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリイミド(ζ)を得た。

【0093】ポリイミド(ζ)15.00 g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホンクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25 g、ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン2.00 g、ジフェニル尿素0.10 g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30 gを、N-メチルピロリドン53.18 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0094】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、6.3 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、100～500 mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし100秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は300 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は86%であった。またパターンの形状は、良好であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のレリーフパターンを得られた。

【0095】比較例1

実施例1で得られたポリアミド酸エステル(δ)15.00 g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホンクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25 g、尿素プロピルトリエトキシシラ

ンの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン23.00gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0096】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上105℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし60秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は350mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は81%であった。

【0097】比較例2

実施例3で得られたポリアミド酸エステル(ε)15.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン23.00gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0098】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上105℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし45秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は500mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は83%であった。

【0099】比較例3

実施例4で得られたポリイミド(ζ)15.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン53.18gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0100】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上105℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株

式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、300~700mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし190秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は550mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は88%であった。

【0101】実施例5

攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物19.54g(0.063モル)、n-ブチルアルコール9.34g(0.126モル)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.29g(0.0019モル)、NMP53.6gを仕込、60℃で6時間攪拌し反応させて、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルのNMP溶液(η)を得た。

【0102】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、ピロメリット酸二無水物5.89g(0.027モル)、n-ブチルアルコール4.0g(0.054モル)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.12g(0.0008モル)、NMP25.4gを仕込、60℃で4時間で攪拌し反応させて、ピロメリット酸ジn-ブチルエステルのNMP溶液(θ)を得た。

【0103】次いで、ピロメリット酸ジn-ブチルエステルのNMP溶液(θ)を3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルのNMP溶液(η)に添加し、フラスコを0℃に冷却した後、塩化チオニル20.56g(0.173モル)を滴下して1時間反応させて、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドとピロメリット酸ジn-ブチルエステルジクロリドの混合溶液(ι)を得た。

【0104】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン127gを仕込、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン31.65g(0.086モル)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン27.34g(0.346モル)を添加し、温度を0~5℃に保ちながら、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液とピロメリット酸ジn-ブチルエステルジクロリドの混合溶液(ι)を20分間で滴下した後、温度を30℃にして1時間攪拌を続ける。溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリアミド酸エステル63gを得た。得られたポリアミド酸エステル体の重量平均分子量は22,500であった（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値。測定装置：

(株) 日立製作所製、カラム：GL-S300MPT-5 (日立化成工業 (株) 製) 2本を直列に接続し使用、溶離液：THF/DMF=1/1、流速：1ml/min、検出波長：310nm)。

【0105】ポリアミド酸エステル15.00g、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25g、3, 3'-メチレンビス (2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール) 1.5g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン24.47gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0106】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5μmの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステップ (株式会社日立製作所製) を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし45秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は300mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は82%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、ポリイミド膜のレリーフパターンを得られた。硬化時のポリイミド膜の溶解は起こらず、良好な形状のポリイミド膜のレリーフパターンが得られた。

【0107】実施例6

実施例5で作成したポリアミド酸エステル15.00g、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.15g、3, 3'-メチレンビス (2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール) 1.50g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン23.46gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0108】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5μmの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステップ (株式会社日立製作所製) を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし120秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光

量は200mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は83%であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、ポリイミド膜のレリーフパターンを得た。硬化時のポリイミド膜の溶解は起こらなかった。

【0109】比較例4

実施例5で得られたポリアミド酸エステル15.00g、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン23.00gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0110】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上105℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5μmの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステップ (株式会社日立製作所製) を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし70秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は400mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は83%であった。

【0111】実施例7

実施例5で得られたポリアミド酸エステル15.00g、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25g、2, 2'-メチレンビス (4-メチルフェノール) 1.5g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30gを、N-メチルピロリドン23.00gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0112】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上105℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5μmの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステップ (株式会社日立製作所製) を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし45秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は300mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は81%であった。

【0113】実施例8

実施例1で作成したポリアミド酸エステル (δ) 15.

00 g、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25 g、4-メトキシジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート0.15 g、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン1.5 g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30 gを、N-メチルピロリドン23.46 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0114】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、7.6 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、100~500 mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし50秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は200 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は80%であった。またパターンの形状は、良好であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のレリーフパターンを得られた。

【0115】実施例9

実施例1で作成したポリアミド酸エステル（ δ ）15.00 g、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドを1/2.9のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25 g、テトラメチルアンモニウムクロリド0.15 g、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン1.5 g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.30 gを、N-メチルピロリドン23.46 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加

圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0116】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、7.4 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ（株式会社日立製作所製）を用い、レティクルを介し、100~500 mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし40秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は150 mJ/cm²と判断された。未露光部の残膜率は82%であった。またパターンの形状は、良好であった。得られたパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリイミド膜のレリーフパターンを得られた。

【発明の効果】本発明の感光性重合体組成物は、ポジ型でアルカリ水溶液で現像可能であり、感度が高く、現像時間の短い、耐熱性に優れるものである。また、本発明の感光性重合体組成物は、前記の発明の効果を奏するとともに、さらに、より優れた感度、解像度、より短い現像時間、良好な形状のパターン等の何れかを奏することができる。

【0117】また、本発明のレリーフパターンの製造法によれば、前記の、感度が高い組成物の使用により、解像度が高く、良好な形状のレリーフパターンが得られる。また、本発明の電子部品は、良好な形状のポリイミドのレリーフパターンを表面保護膜または層間絶縁膜として有することにより、信頼性が高いものである。

【図面の簡単な説明】

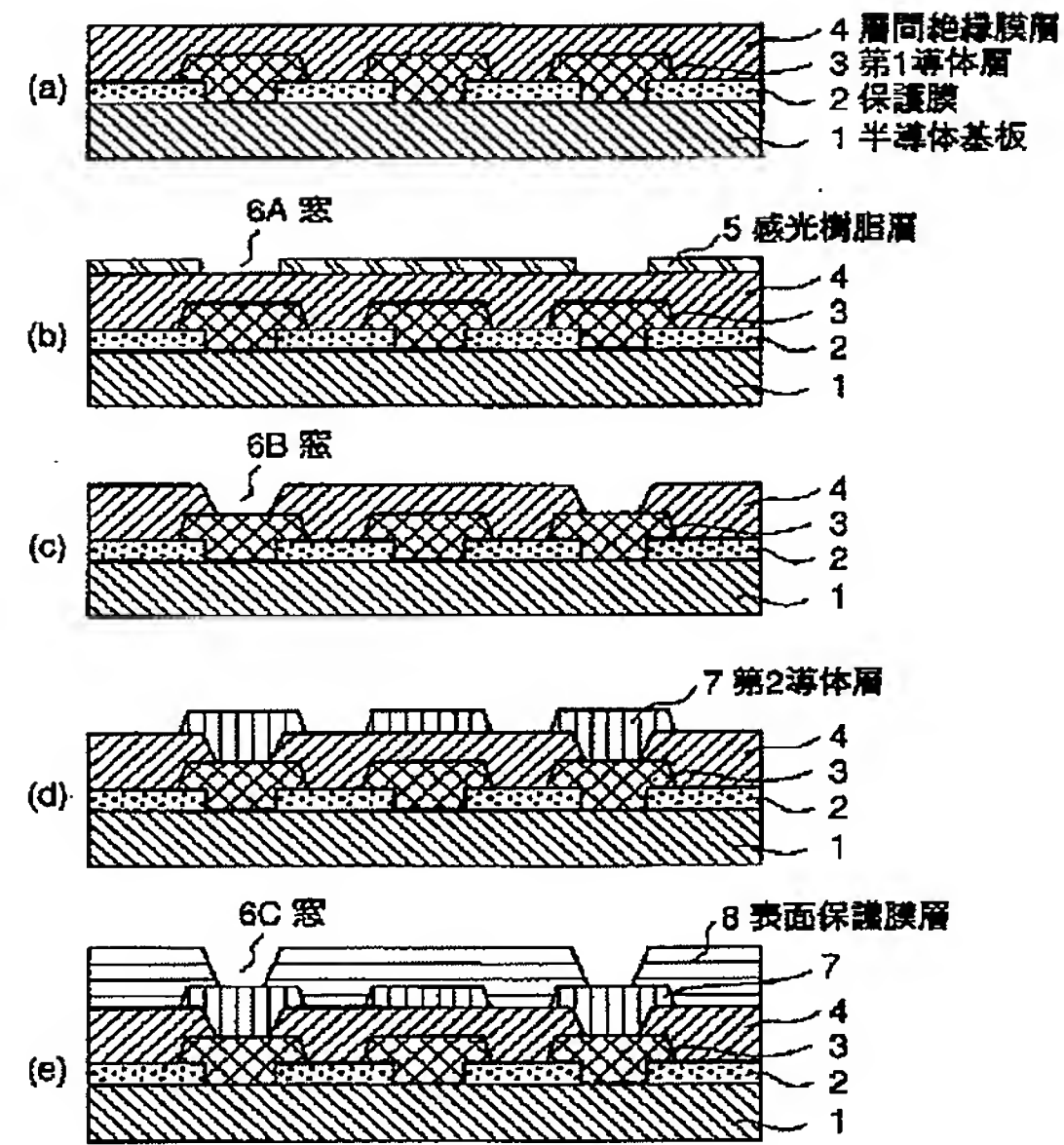
【図1】 多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

【符号の説明】

1…半導体基板、 2…保護膜、 3…第1導体層、 4…層間絶縁膜層、 5…感光樹脂層、 6A、6B、6C…窓、 7…第2導体層、 8…表面保護膜層。

【図1】

図 1



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
 G 0 3 F 7/039
 H 0 1 L 21/312

識別記号

F I
 G 0 3 F 7/039
 H 0 1 L 21/312

テーマコード (参考)

D